

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 120 378 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
01.08.2001 Patentblatt 2001/31

(51) Int Cl.7: **C01B 31/00, C01B 31/04**

(21) Anmeldenummer: **01100048.6**

(22) Anmeldetag: **09.01.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **SGL CARBON AG**
65203 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:
• **Öttinger, Oswin, Dr.-Ing.**
86405 Meitingen (DE)
• **Malik, Hubert**
86679 Ellgau (DE)

(30) Priorität: **29.01.2000 DE 10003927**

(54) **Verfahren zum Herstellen von expandierbaren Graphiteinlagerungsverbindungen unter Verwendung von Phosphorsäuren**

(57) Verfahren zum Herstellen von Graphiteinlagerungsverbindungen unter Verwenden einer thermischen Polyphosphorsäure, die dem Einlagerungsagens oder dem Graphit zugesetzt wird. Vorzugsweise wird die thermische Polyphosphorsäure in Mischung mit roter, rauchender Salpetersäure verwendet. Die aus den Gra-

phiteinlagerungsverbindungen über die Stufe des expandierten Graphits hergestellten Produkte wie Graphitfolien, -lamine oder Graphitdichtungen haben eine größere Dichtheit gegenüber Fluiden, sind beständiger gegenüber oxidativem Angriff und können höhere Festigkeiten haben. Ein weiterer Vorteil ist die gute Handhabbarkeit der thermischen Polyphosphorsäuren.

EP 1 120 378 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von expandierbaren Graphiteinlagerungsverbindungen durch Umsetzen von kristallinen, eine Schichtstruktur aufweisenden Graphitteilchen mit einem Einlagerungsagens, das eine starke Protonensäure, ein Oxidationsmittel und eine Phosphorsäure enthält. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der Graphiteinlagerungsverbindungen zum Herstellen von expandiertem Graphit und weiter zu Graphitfolien, -laminaten und -dichtungen und sie betrifft eine Graphitdichtung mit einer extrem großen Dichtigkeit gegenüber Fluiden.

[0002] Graphiteinlagerungsverbindungen, in denen der Graphit Träger der positiven Ladungen ist und Anionen zwischen die Schichtebenen des Kristallgitters des Graphits eingelagert sind, haben wegen ihres Vermögens, unter Wärmezufuhr zu expandieren, während der letzten 25 Jahre ständig an technischer Bedeutung gewonnen. Besonders die Graphithydrogensulfate und Graphitnitrate sind wichtige Ausgangsprodukte für das Herstellen von expandiertem Graphit oder Graphitexpandat, das seinerseits durch Verdichten zu Formkörpern der verschiedensten Art, besonders aber zu Platten und Folien weiterverarbeitet wird. Aus Platten und Folien dieser Art aber auch aus Graphitexpandat direkt wird unter anderem eine Vielzahl von Produkten für die Dichtungstechnik wie Flachdichtungen, Stopfbuchspackungen oder Kalottendichtungen hergestellt. Neben dem Optimieren von Eigenschaften für Dichtungsmaterialien wie beispielsweise dem Rückfederungsverhalten, der chemischen Beständigkeit, den Gleiteigenschaften oder dem Verhindern von Korrosionen an den Dichtungsflächen wird wegen der ständig steigenden Anforderungen an die Dichtungsmaterialien aus Gründen des Umwelt- und Arbeitsschutzes danach getrachtet, die Permeabilität der Dichtungsmaterialien zu minimieren und deren Festigkeit zu erhöhen. Für Hochtemperaturanwendungen ist die Verbesserung der Oxidationsfestigkeit zusätzlich ein Ziel. Ein Schlüssel, diese Ziele zu verfolgen, liegt in der Art und Weise, das Ausgangsprodukt, nämlich die Graphiteinlagerungsverbindung herzustellen.

[0003] Nach bekannten Verfahren für das Herstellen von Dichtungsmaterialien wird gut kristalliner Flockengraphit mit einer Mischung aus konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure, mit rauchender Salpetersäure (US 3 404 061) oder mit einer Mischung von Wasserstoffperoxid und konzentrierter Schwefelsäure (US 4 091 083) umgesetzt, die überschüssige Säure durch Waschen mit Wasser entfernt und das so erhaltene Graphitsalz nach einem Trocknungsschritt durch schnelles Erhitzen auf Temperaturen von mehr als 800°C expandiert. Das Expandat, das ein sehr geringes Schüttgewicht hat, wird dann weiter zu Dichtungsmaterialien oder anderen Produkten verarbeitet. Nach einem anderen Verfahren (US 4 895 713) wird möglichst wasserfrei mit einer so geringen Menge an Einlagerungsagens gearbeitet, daß die Reaktionsmischung keinen Überschuß an Flüssigkeit aufweist und die Graphiteinlagerungsverbindung nicht mehr gewaschen werden muß, sondern direkt expandiert werden kann. Zum Verbessern der Oxidationsbeständigkeit der aus dem Graphitexpandat erzeugten Produkte kann der Reaktionsmischung ein Phosphat oder Phosphorsäure zugesetzt werden. Nachteilig an den vorgenannten Verfahren ist, daß trotz des Verwendens von meist konzentrierten Säuren in der Einlagerungsmischung stets noch mehr oder weniger große Mengen Wassers vorhanden sind. Es ist bekannt, daß Graphiteinlagerungsverbindungen des Salztyps von Wasser hydrolysiert werden. Wenn also Wasser in der Reaktionsmischung vorhanden ist, kann nicht der größtmögliche Einlagerungseffekt erreicht werden. Das aus der so erhaltenen Graphiteinlagerungsverbindung hergestellte Graphitexpandat hat zwar teilweise eine gute aber noch keine optimale Struktur. Auch keine optimale Struktur haben Graphiteinlagerungsverbindungen, die gemäß US 3 333 941 hergestellt worden sind. Nach dem dort gelehrteten Verfahren kann sowohl mit sehr geringen als auch mit sehr großen Mengen an Einlagerungsagensen gearbeitet werden (Bereich: 0,25 bis 4 g Einlagerungsagens zu 1 g Graphit). Ein wesentliches Kennzeichen dieses Verfahrens ist jedoch das Zusetzen von Phosphorpentoxid zur Einlagerungsmischung in Mengen von 2 bis 500 Gewichtsprozent bezogen auf die Menge eingesetzten Graphits. Nach Abschluß der Einlagerungsreaktion darf nicht mit Wasser gewaschen werden. Ein Zusetzen von Phosphorsäure zur Reaktionsmischung ist unwirksam. Allerdings war es nicht das Ziel der Erfindung, Graphiteinlagerungsverbindungen mit einem großen Expandiervermögen herzustellen. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Produkte sollten als Mulch in der Landwirtschaft, als flammhemmende Zusätze oder als pH-Wert regelnde Mittel dienen. Sie wären also für das Herstellen von hochwertigen Dichtungsmaterialien nicht verwendbar. Der Expansionsfaktor dieser Graphiteinlagerungsverbindungen ist mit 1 zu maximal 200 dementsprechend vergleichsweise niedrig. Ein schwerwiegendes, praktisches Problem beim Arbeiten nach diesem Verfahren ist wie Versuche ergeben haben, das Hantieren des Phosphorpentoxids und das Arbeiten mit dieser Substanz. Vom Stauben des aggressiven Pulvers einmal abgesehen, läßt es sich, besonders wenn mit nur geringen Mengen an Einlagerungsflüssigkeit gearbeitet wird, gar nicht oder nur schwer homogen einmischen. Schon beim Vermischen von Phosphorpentoxid mit Naturgraphit erwärmt sich die Mischung und es tritt Klumpenbildung ein. Dies geschieht auch, wenn Phosphorpentoxid einer Reaktionsmischung aus flüssigem Einlagerungsagens und Naturgraphit untergemischt wird. Ein solcher verklebter Reaktionsbrei ist schwer hantierbar. Ein Wasserzusatz, der dieses Problem lösen könnte, ist kontraproduktiv, weil dadurch die Reaktionsmischung weiter und unkontrollierbar aufgeheizt und der eigentliche Zweck, möglichst wasserarm zu arbeiten, zunichte gemacht wird.

[0004] Es war deshalb die Aufgabe der dieser Patentanmeldung zugrundeliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Herstellen von Graphiteinlagerungsverbindungen des salzartigen Typs zu schaffen, bei dem mit geringen Mengen an

Einlagerungsagenzien und unter weitgehendem Ausschluß von Wasser Graphiteinlagerungsverbindungen hergestellt werden können, die ein sehr großes Expansionsvermögen haben und die dabei einen Phosphatgehalt haben, der den Produkten, die über die Stufe des Graphitexpandats aus der Graphiteinlagerungsverbindung hergestellt worden sind, eine große Dichtigkeit, eine große Oxidationsfestigkeit und eine verbesserte Festigkeitseigenschaft verleiht.

Eine andere Aufgabe der Erfindung war es, dieses Ziel unter Verwenden einer möglichst geringen Menge an Einlagerungsagens zu erreichen.

Desweiteren war es eine Aufgabe der Erfindung, einen expandierten Graphit bereitzustellen, der für das Herstellen von Produkten aus der Gruppe Graphitfolien, Graphitlamine, Graphitdichtungen, Graphitpackungen, Graphitpackungsringe, Graphitpackungsgarne geeignet ist.

Es war ferner die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe eine Graphitdichtung mit einer überragenden Dichtigkeit zu schaffen.

[0005] Die erstgenannte Aufgabe wird mittels des kennzeichnenden Teils des Anspruchs 1 dadurch gelöst, daß die Graphitteilchen im Temperaturbereich von -10°C bis $+80^{\circ}\text{C}$ ohne zusätzliches Zugeben von Wasser mit einer Reaktionsmischung umgesetzt werden, die mindestens aus einer starken, konzentrierten Säure, einem Oxidationsmittel zum Oxidieren des Graphits und einer thermischen Polyphosphorsäure besteht. Die nachgeordneten Ansprüche geben vorteilhafte Ausgestaltungen der erfinderischen Lösung wieder und sie enthalten die Lösungen für die weiteren Aufgaben.

[0006] Für das Herstellen der Graphiteinlagerungsverbindungen können alle aus natürlichen Vorkommen oder auf synthetischem Wege gewonnenen Graphitqualitäten verwendet werden, die eine Schicht- oder Plättchenstruktur haben.

Als starke Säure, deren Anion beim Einlagerungsprozeß zwischen den Schichtebenen des Graphitgitters gebunden werden, können Schwefelsäure in Konzentrationen ab 90 Gew.-%, Salpetersäure in Konzentrationen ab 60 Gew.-%, oder Phosphorsäure in Konzentrationen ab 80 Gew.-% verwendet werden. Es können auch Mischungen der genannten Säuren angewandt werden. Vorzugsweise wird konzentrierte Schwefelsäure und besonders bevorzugt rote, rauchende Salpetersäure verwendet.

Als Oxidationsmittel können alle aus dem Stand der Technik bekannten Mittel verwendet werden. Bevorzugt werden konzentrierte Salpetersäure, Wasserstoffperoxid oder Peroxoschwefelsäure, eingesetzt. Diese Säuren werden bevorzugt in Mischung mit konzentrierter Schwefelsäure als Einlagerungsmittel verwendet. Besonders bevorzugt wird rote, rauchende Salpetersäure verwendet. Ein Vorteil dieser Verfahrensweise liegt darin, daß die rote, rauchende Salpetersäure einerseits als Oxidationsmittel und andererseits als Einlagerungsagens, dessen Anion bevorzugt zwischen die Schichtebenen des Graphits eingelagert wird, wirkt.

Als erfindungswesentlichen Teil enthält die Reaktionsmischung eine thermische Polyphosphorsäure. Vorzugsweise werden thermische Polyphosphorsäuren mit einem rechnerischen Gehalt an Phosphorpentoxid von größer oder gleich 76 Gew.-% oder von größer oder gleich 84 Gew.-% verwendet. Welche Säurekonzentration angewendet wird, hängt von den jeweiligen Bedingungen ab. Thermische Polyphosphorsäuren werden durch Absorbieren von Phosphorpentoxid in verdünnter Phosphorsäure hergestellt. Obwohl ihre Konzentration mit Hilfe eines rechnerischen Gehalts an Phosphorpentoxid angegeben wird, enthalten sie kein Phosphorpentoxid, sondern, je nach Konzentration, wechselnde Mengen höher kondensierter Phosphorsäuren der allgemeinen Formel $\text{H}_{(n+2)}\text{P}_n\text{O}_{(3n+1)}$ in Mischung, Polyphosphorsäuren genannt. Derartige Polyphosphorsäuren sind im Chemikalienhandel erhältlich. Das erfindungsgemäße Verwenden der Polyphosphorsäuren hat die folgenden wesentlichen Vorteile: Die Polyphosphorsäuren wirken hygroskopisch und vermitteln den Graphitprodukten, die mit ihrer Verwendung hergestellt worden sind eine größere Oxidationsstabilität, eine geringere Permeabilität für Fluide und eine größere Festigkeit. Durch ihre hygroskopische Wirkung nehmen sie in der Reaktionsmischung vorhandenes Wasser auf oder/und sie binden während des Reaktionsablaufs entstehendes Wasser. Die Reaktionsmischung hat deshalb immer ein Minimum an Wassergehalt. Die Hydrolyse der entstandenen Graphiteinlagerungsverbindungen wird dadurch zurückgedrängt und es wird ein Optimum an Einlagerungen erreicht. Letzteres ist eine Voraussetzung für ein gutes Expansionsvermögen der so hergestellten Graphiteinlagerungsverbindungen und für eine gute Struktur der aus ihnen hergestellten Graphitexpandate. Aus dem Vorstehenden folgt, daß die nach dem Verfahren erhaltenen Graphiteinlagerungsverbindung auch nach der Beendigung der Einlagerungsreaktion nur isoliert werden aber nicht mit Wasser in Berührung gebracht werden dürfen. Im Gegensatz zu Phosphorpentoxid liegen die Polyphosphorsäuren in flüssiger Form vor und lassen sich deshalb, was für das Durchführen des Verfahrens im großen Maßstab von besonderer Bedeutung ist, ohne Schwierigkeiten hantieren. Außerdem können sie dem Graphit, den Säuren oder Säuremischungen und der Reaktionsmischung zu jedem Zeitpunkt beigegeben werden, ohne daß eine schädliche Erwärmung stattfindet. Es ist zweckmäßig, die Polyphosphorsäure vor Beginn der Einlagerungsreaktion oder vor dem Vermischen der Reaktanden mit dem Naturgraphit zuzugeben.

[0007] Aus Vereinfachungsgründen wird, falls dies möglich ist, im folgenden und in den Ansprüchen der technische Terminus "thermische Polyphosphorsäure" oder "Polyphosphorsäure" in der Einzahl verwendet, obgleich es sich hier jeweils um Mischungen mehrerer kondensierter Phosphorsäuren handelt.

[0008] Der Zusatz an Polyphosphorsäure kann in weiten Grenzen variieren. Er liegt, bezogen auf die Summe aus

der zum Einlagern bestimmten Säure und dem Oxidationsmittel = 1, im Bereich von 1 zu 0,002 bis 1 zu 1 Gewichtsteilen. Für die meisten praktischen Fälle reicht allerdings ein Zusatzverhältnis von 1 zu 0,005 bis 1 zu 0,1 Gewichtsteilen aus. Nach einer bevorzugten Variante der Erfindung wird mit einem Zusatzverhältnis von 1 zu 0,005 bis 1 zu 0,03 Gewichtsteilen gearbeitet.

5 **[0009]** Die Menge an Flüssigkeiten, die für das Umsetzen mit dem Graphit verwandt wird und die aus dem Einlagerungsagens, dem Oxidationsmittel und der Polyphosphorsäure besteht, liegt im Bereich von 10 bis 200 Gewichtsteilen Flüssigkeit zu 100 Gewichtsteilen Graphit. Wieviel Flüssigkeit im Einzelfall verwandt wird, hängt von den Gegebenheiten des Einzelfalles ab und wird jeweils vom Fachmann entschieden. Im allgemeinen ist es jedoch aus Gründen der Verfahrensökonomie und des Umweltschutzes vorteilhaft, mit möglichst wenig Flüssigkeit, d.h., im Bereich von 10
10 bis 50 Gewichtsteilen Flüssigkeit zu 100 Gewichtsteilen Graphit zu arbeiten. Im letzteren Fall kann das Reaktionsprodukt ohne weitere Zwischenschritte oder -behandlung gelagert oder direkt expandiert werden. Falls jedoch mit größeren Mengen Flüssigkeit gearbeitet werden muß, wird der Überschuß an Reaktionsflüssigkeit nach Abschluß der Einlagerungsreaktion von der Einlagerungsverbindung nach einem der bekannten Methoden abgetrennt und die so erhaltene Einlagerungsverbindung zwischengelagert oder weiterverarbeitet. Die so erhaltenen Graphiteinlagerungsverbindungen haben ein exzellentes Expansionsvermögen. Es liegt bei mindestens 1 zu 200 d.h., ein cm³ durch Schütten erhaltener Einlagerungsverbindung nimmt nach dem Expandieren ein Volumen von mindestens 200 cm³ ein. In den meisten Fällen werden Expansionsfaktoren von ca. 1 zu 300 erreicht. Das Expandieren geschieht durch möglichst schnelles Einwirken von hohen Temperaturen auf die Graphiteinlagerungsverbindung. Es kann nach einem der bekannten Verfahren, beispielsweise durch Durchblasen der Einlagerungsverbindung durch die Flamme eines Brenners oder durch Durchleiten der Einlagerungsverbindung durch ein auf die vorgegebene Temperatur erhitztes Rohr vorgenommen werden. Beim Expandieren mit einer Temperatur von 500°C erhält man nur mittlere Expansionsgrade. Das Expansionspotential der Einlagerungsverbindung wird hier nicht voll ausgeschöpft. Gleichwohl können Temperaturen in diesem vergleichsweise niedrigen Bereich angewendet werden, wenn Graphitexpandate mit hohen Schüttgewichten, z.B. für das Herstellen von dickeren Teilen, beispielsweise Platten benötigt werden oder wenn die daraus hergestellten Folien, Platten oder Lamine eine große Druckfestigkeit haben sollen. Bei entsprechend hohen Verdichtungsgraden haben so hergestellte Produkte auch sehr niedrige Leckagewerte. Vorzugsweise wird beim Expandieren jedoch mit Temperaturen von mindestens 800°C, besonders bevorzugt mit Temperaturen von 1000°C und mehr gearbeitet. Bei diesen Temperaturen wird das Expansionspotential der Graphiteinlagerungsverbindungen in vollem Maße ausgeschöpft und man erhält Expandate mit einem Schüttgewicht von 3 g/l oder weniger.

30 **[0010]** Nach einer vorteilhaften Variante der Erfindung besteht die flüssige Phase in der Reaktionsmischung aus hoch konzentrierter Salpetersäure von mindestens 80 Gew.-% und aus thermischer Polyphosphorsäure. Die Salpetersäure dient hier sowohl als Oxidationsmittel als auch als Einlagerungsagens. Vorzugsweise wird bei dieser Variante rote, rauchende Salpetersäure verwendet. Diese Einlagerungsreaktion kann zufriedenstellend nur in wasserarmen Medien stattfinden, da für ihren Verlauf aus Salpetersäure unter Freisetzen von Wasser das Nitroniumion NO₂⁺ gebildet werden muß, das den Graphit oxidiert und ihn dadurch für das Einlagern von Nitrat und Phosphationen vorbereitet (Carbon, Vol. 16, 1978, p. 269 - 271). Bei Vorhandensein von Wasser wird diese Reaktion zur Seite der Salpetersäure verschoben und es stehen zu wenig Nitroniumionen zur Verfügung. Es ist ein wesentlicher Vorteil der Erfindung, für diese Reaktion als wasserbindendes Mittel die thermischen Polyphosphorsäuren zur Verfügung gestellt zu haben. Die Reaktion wird erst dadurch in technischem Maßstab durchführbar, weil, wie im Vorstehenden ausgeführt worden ist, ein Arbeiten mit Phosphorpentoxid mit zu großen praktischen Schwierigkeiten verbunden ist und, wie eigene praktische Arbeiten und auch die vorzitierte US 3 333 941 zeigen, zu ungenügenden Ergebnissen führen. Ein weiterer großer Vorteil der Verwendung von thermischer Polyphosphorsäure liegt darin, daß sie im Gegensatz zu Phosphorpentoxid mit Salpetersäure praktisch ohne Temperaturerhöhung mischbar ist. Dies wirkt sich ebenfalls positiv auf den Reaktionsverlauf aus, da die in der Reaktionsmischung entstehenden Einlagerungsverbindungen bei zu großer Temperatursteigerung einen Teil der eingelagerten Substanzen mit der Folge wieder abgeben können, daß ihr Expansionsvermögen geringer wird. Ein Zusatz von Phosphorpentoxid zur Salpetersäure führt dagegen zu einer kräftigen Temperaturerhöhung in deren Folge zusätzlich zu dem vorbeschriebenen negativen Effekt nitrose Gase in erheblichem Umfang freigesetzt werden, die dann für die Einlagerungsreaktion nicht mehr genutzt werden können. Es ist wesentlich, daß die Polyphosphorsäure einen genügend großen Gehalt an kondensierten Phosphorsäuren der allgemeinen Formel
50 $H_{(n+2)}P_nO_{(3n+1)}$ enthält. Diese sind in der Lage, Wasser aufzunehmen und die Einlagerungsreaktion wie vorbeschrieben zu unterstützen. Letzteres ist besonders ausgeprägt, wenn eine Polyphosphorsäure mit einem rechnerischen Gehalt von 84 Gew.-% Phosphorpentoxid verwendet wird. Bei Anwendung dieses Säuretyps kann, wo dies möglich ist, auch mit einer vergleichsweise geringeren Zusatzmenge an thermischer Polyphosphorsäure gearbeitet werden. Es kann aber auch mit thermischen Polyphosphorsäuren gearbeitet werden, die einen niedrigeren rechnerischen Gehalt an Phosphorpentoxid haben. Die Verwendung solcher Säuretypen ist dann sinnvoll, wenn geringere Mengen an Wasser gebunden werden müssen oder wenn es das Ziel ist, viel Phosphat in die Reaktionsmischung einzubringen. Unter Umständen muß bei dieser Vorgehensweise dann mit einer größeren Menge an Polyphosphorsäure gearbeitet werden, wenn sichergestellt werden muß, daß die Reaktionsmischung eine genügende Kapazität zum Aufnehmen

von Wasser hat. Ein Beispiel für einen derartigen Säuretyp ist eine thermische Polyphosphorsäure mit einem rechnerischen Phosphorpentoxidgehalt von 76 Gew.-%.

[0011] Die zugesetzte Menge thermischer Polyphosphorsäure kann in einem Bereich von 1 Gewichtsteil Salpetersäure zu 0,002 Gewichtsteilen Polyphosphorsäure bis 1 Gewichtsteil Salpetersäure zu 1,0 Gewichtsteil Polyphosphorsäure liegen. Nach einer bevorzugten Version liegt die zugesetzte Menge thermischer Polyphosphorsäure im Bereich von 1 Gew.-Teil Salpetersäure zu 0,005 Gew.-Teilen Polyphosphorsäure bis zu 1 Teil Salpetersäure zu 0,25 Teilen Polyphosphorsäure. Nach einer weiteren bevorzugten Version liegt die zugesetzte Menge thermischer Polyphosphorsäure im Bereich von 1 Gew.-Teil Salpetersäure zu 0,005 Gew.-Teilen Polyphosphorsäure bis zu 1 Gew.-Teil Salpetersäure zu 0,1 Gew.-Teilen Polyphosphorsäure. Nach einer besonders bevorzugten Variante der Erfindung wird der Reaktionsmischung eine Mischung aus Salpetersäure und thermischer Polyphosphorsäure zugesetzt, die im Bereich von 1 Gew.-Teil Salpetersäure zu 0,005 Gew.-Teilen Polyphosphorsäure bis zu 1 Gew.-Teil Salpetersäure zu 0,03 Gew.-Teilen Polyphosphorsäure liegt.

Die flüssige Phase, die für die Einlagerungsreaktion angewendet wird und die im wesentlichen aus der Salpetersäure und der thermischen Polyphosphorsäure besteht, wird in einem Mischungsverhältnis angewandt, das im Bereich von 100 Gewichtsteilen Graphit zu 10 bis 200 Gewichtsteilen flüssiger Phase liegt. Nach einer aus verfahrenswirtschaftlichen und Umweltschutzgründen bevorzugten Variante des Verfahrens wird mit einem Mischungsverhältnis im Bereich von 100 Gewichtsteilen Graphit zu 20 bis 50 Gewichtsteilen flüssiger Phase gearbeitet. Bestandteile der Reaktionsmischung können außer den hier beschriebenen Substanzen auch an sich bekannte Zusätze wie beispielsweise Molybdänverbindungen sein, die die Qualität der Endprodukte beeinflussen oder verbessern. Wenn dem Graphit zum Reagieren Mengen von mehr als 50 Gewichtsteilen flüssiger Phase zugesetzt werden, ist es in den meisten Fällen sinnvoll, nach Abschluß der Reaktion den Überschuß an Flüssigkeit mittels eines der bekannten Verfahren abzutrennen und danach die so erhaltene Graphiteinlagerungsverbindung weiter zu verarbeiten. In den meisten Fällen ist der nächste Verarbeitungsschritt das Expandieren, das mindestens bei Temperaturen von 500°C nach einem der bekannten Verfahren vorgenommen wird. Wenn das Expansionsvermögen der Graphiteinlagerungsverbindung in vollem Maße ausgeschöpft werden soll, muß mit Expansionstemperaturen von mindestens 800°C und vorzugsweise von mindestens 1000°C gearbeitet werden. Es wird dann ein expandierter Graphit mit einem Schüttgewicht von höchstens 3 g/l erhalten. Bei optimaler Reaktionsführung liegen die Schüttgewichte trotz des verbliebenen Phosphatgehalts bei 2 g/l.

[0012] Die aus den Graphiteinlagerungsverbindungen hergestellten Graphitexpandate können zu einer Vielzahl von Produkten weiterverarbeitet werden. Neben anderen sind dies im wesentlichen Graphitfolien, Graphitlamine und Graphitplatten. Die drei letztgenannten Produkte können z. B. für Zwecke der Wärmeerzeugung mittels des Joule'schen Prinzips, für Zwecke der Wärmeleitung oder als Hitzeschilder verwendet werden. Ihr hauptsächlichster Verwendungszweck liegt jedoch im Herstellen von Dichtungsmaterialien der verschiedensten Art, vor allen Dingen jedoch von Flachdichtungen, Packungsringen und Packungsgarnen. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Materialien und damit auch die Dichtungen, weisen eine sehr gute Oxidationsfestigkeit und sehr niedrige Permeabilitätswerte für Fluide auf. (Unter dem Begriff Fluide sollen in dieser Patentanmeldung sowohl flüssige als auch gasförmige Medien verstanden werden.) Außerdem haben sie gute Festigkeitswerte, wobei entweder Materialien mit verbesserter Druckfestigkeit oder mit verbesserter Zugfestigkeit hergestellt werden können. Die anderen hervorragenden Eigenschaften von Produkten, die aus expandiertem Graphit produziert werden wie Hochtemperaturfestigkeit oder Korrosionsbeständigkeit werden durch das neue Herstellungsverfahren nicht beeinträchtigt.

[0013] Nach einer besonderen Verfahrensvariante der Erfindung, bei der die Reaktionsmischung mindestens 10 Gewichtsteile thermische Polyphosphorsäure, bezogen auf 1 Gewichtsteil einer der anderen genannten Säuren oder einer daraus herstellbaren Säuremischung enthält und bei der die erhaltene Graphiteinlagerungsverbindung bei einer Temperatur von mindestens 800°C expandiert wird, erhält man nach dem Verdichten Dichtungsfolien oder -lamine, die eine Gasdurchlässigkeit nach DIN 28090 - 1 (Vorversuch) für Stickstoff, bezogen auf ein Flächengewicht von 2000 g/m² von kleiner gleich 0,06 mg/(m·s) hat. Ein derartig niedriger Permeabilitätswert ist für Graphitdichtungen, die nicht speziell imprägniert oder beispielsweise mit einer Metalleinlage armiert sind, ungewöhnlich und bis jetzt im technischen Maßstab nicht erreicht worden.

[0014] Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen weiter erläutert ohne daß dadurch der Umfang der Erfindung eingeschränkt werden soll.

Beispiel 1:

[0015] In einem ersten Teilversuch wurden in einem mit einem Rührer, einem Dosiergefäß für rote, rauchende Salpetersäure, einem Innenthermometer und einer Gasabführung ausgestatteten Mehrhalskolben 10 g Phosphorpentoxid vorgelegt und sodann unter Rühren 30 g Salpetersäure mit einem HNO₃-Gehalt von 100 Gew.-% innerhalb von 5 Minuten zugetropft. Beide Substanzen hatten vor dem Vermischen eine Temperatur von 28°C. Sofort nach Beginn des Zugebens geriet die Salpetersäure ins Sieden und es setzte eine heftige Entwicklung von nitrosen Gasen ein, die durch die Entlüftungsleitung aus dem Gefäß austraten. Das Entwickeln von nitrosen Gasen dauerte während der ge-

samten Dauer des Zugebens von Salpetersäure an und hörte erst nach Beginn des Abkühlens der Reaktionsmischung auf. Erst nach einem Zeitraum von weiteren 15 Minuten, während dessen intensiv gerührt worden war, waren keine Zusammenbackungen oder Teile von Phosphorpentoxid, sondern nur mehr einige Schlieren erkennbar.

[0016] In einem zweiten Teilversuch wurden in dem Mehrhalskolben 10 g thermische Polyphosphorsäure von einem rechnerischen Phosphorpentoxidgehalt von 84 Gew.-% vorgelegt und dieser Polyphosphorsäure während der gleichen Zeit wie unter Teilversuch eins 30 g Salpetersäure der gleichen Konzentration wie unter Teilversuch eins zugetropft. Die thermische Polyphosphorsäure hatte eine zähflüssige Konsistenz. Die Ausgangstemperatur der beiden Flüssigkeiten betrug 27°C. Beim und während der gesamten Zeit des Zumischens der Salpetersäure zur Phosphorsäure wurde keine Temperaturerhöhung in der Mischung festgestellt. Die Salpetersäure vermischte sich problemlos in der vorgelegten thermischen Polyphosphorsäure trotz deren zähflüssigen Konsistenz. Die Mischung war nach weiteren fünf Minuten Rührzeit völlig klar und frei von Schlieren. Die beobachtete, schwache Entwicklung von nitrosen Gasen entsprach dem Maß, das für rote, rauchende Salpetersäure üblich ist, wenn diese mit Raumluft in Berührung kommt. Die für diesen und die im folgenden beschriebenen Versuche verwendeten thermischen Polyphosphorsäuren wurden von der Fa. Clariant, Werk Knapsack, Deutschland, bezogen.

[0017] In einem dritten Teilversuch wurden 20 g der nach dem zweiten Teilversuch hergestellten Mischung aus 10 Gewichtsteilen thermischer Polyphosphorsäure mit einem rechnerischen Gehalt an Phosphorpentoxid von 84 Gew.-% und 30 Gewichtsteilen Salpetersäure bei 23°C mit 50 g Flockengraphit (Grade 2901, Lieferant Superior Graphite, Chicago/USA) in einem Glasbehälter mit flachem Boden und eingeschliffenen Deckelteil, das Durchführungen für einen Rührer und das Dosiergefäß für die Flüssigkeiten, sowie einen Gasabzug hatte, unter Rühren 5 Minuten lang sorgfältig vermischt. Die Säuremischung konnte problemlos und gleichmäßig in dem Graphit verteilt werden. Die Temperatur stieg dabei auf 27°C. Nach den genannten 5 Minuten wurde die entstandene Graphiteinlagerungsverbindung entnommen und bei 800°C in Luft expandiert. Dazu wurde die Einlagerungsverbindung spatelweise in eine auf Expansionstemperatur aufgeheizte Quarzschale gegeben und diese mit dem Inhalt unmittelbar danach für weitere drei Minuten in einen auf 800°C aufgeheizten Ofen gestellt. Der auf diesem Wege resultierende, expandierte Graphit hatte eine gut strukturierte, aus dünnen, voneinander getrennten Schüppchen bestehende wurmförmige Gestalt mit einem Schüttgewicht von 1,9 g/l. Das Schüttgewicht wurde durch loses Einschütten des Graphitexpandats in einen 500-ml Meßzylinder und Feststellen des Gewichts des am Meßzylinder abgelesenen Volumens des eingefüllten Graphitexpandats bestimmt. Eine entsprechende Menge Graphitexpandats wurde sodann in einem Stahlrohr von 90 mm Durchmesser mittels eines Druckkolbens zu einem Vorpreßling vorverdichtet. Nach dem Entnehmen aus der Vorpreßeinrichtung wurde der Vorpreßling in einem Muffelofen bei 800 °C ca. 20 Sekunden lang ausgeheizt und danach in einer Matrize auf einer Gesenkpresse unter einem Druck von ca. 1,5 N/mm² verpreßt.

[0018] Nach einem erneuten Ausheizschritt wurde die Folie in der Gesenkpresse auf eine Dicke von 1 mm endverpreßt. Aus Gründen eines besseren Vergleichs wurde die Menge des eingesetzten Graphitexpandats hier und auch bei den im folgenden beschriebenen Versuchen so gewählt, daß eine Folie mit einer Rohdichte von 1,0 g/cm³ und einer Dicke von 1 mm resultierte. Diese Folie hatte eine Druckfestigkeit von 154 MPa. Das Meßverfahren zum Bestimmen der Druckfestigkeit wird unter Ausführungsbeispiel 2 beschrieben.

[0019] In einem vierten Teilversuch wurden in einer Versuchsanordnung wie sie in Teilversuch 3 beschrieben worden ist, 5 g Phosphorpentoxid mit 50 g Naturgraphit der gleichen Qualität wie in Teilversuch drei 5 Minuten lang gemischt. Beim Mischen erwärmt sich die Masse stark und es bilden sich Klumpen, die durch das Mischen nicht aufgelöst werden können, so daß von einer ungleichen Verteilung des Phosphorpentoxids über das gemischte Gut ausgegangen werden muß. Sodann wurden der Mischung aus Graphit und Phosphorpentoxid 15 g Salpetersäure mit einem HNO₃-Gehalt von 100 Gew.-% unter ständigem Rühren zugegeben und 5 Minuten lang gerührt. Diese Zugabe war von einer starken Entwicklung von nitrosen Gasen begleitet. Das so hergestellte Graphitsalz wurde wie in Teilversuch 3 beschrieben, bei 800°C expandiert und das dadurch erhaltene Graphitexpandat zu einer 1 mm dicken Graphitfolie mit einer Rohdichte von 1,0 g/cm³ verarbeitet.

Der expandierte Graphit hatte ein Schüttgewicht von 2,2 g/l und die Graphitfolie eine Druckfestigkeit von nur 132 MPa.

[0020] Der expandierte Graphit zeigte bei insgesamt befriedigender Struktur Inhomogenitäten durch nicht voll expandierte Teilchen und auch an der Graphitfolie wurden Fehlstellen festgestellt, die auf das Einbinden und Einpressen von nicht voll expandierten Teilchen der Einlagerungsverbindung zurückzuführen waren. Derartige Fehlstellen sind für eine hochwertige Graphitfolie nicht tragbar.

[0021] Die Teilversuche 1 bis 4 des Ausführungsbeispiels 1 zeigen, daß das Arbeiten mit Phosphorpentoxid erhebliche technische Schwierigkeiten mit sich bringt und daß deshalb damit lediglich Graphiteinlagerungsverbindungen, expandierte Graphite und Graphitfolien oder -platten von mäßiger Qualität hergestellt werden können. Aus ihnen werden aber auch bereits die Vorteile des Verwendens von thermischer Polyphosphorsäure offenbar. Diese werden durch die folgenden Ausführungsbeispiele weiter herausgestellt.

EP 1 120 378 A2

Beispiel 2:

[0022] Mit diesem Beispiel wurde der Einfluß des Inhalts verschiedener Mengen an thermischer Polyphosphorsäure in der Reaktionsmischung beim Herstellen von Graphiteinlagerungsverbindungen unter Verwenden von roter, rauchender Salpetersäure untersucht.

Über die Verteilung der Anteile an Reaktanden bei den Teilversuchen gibt Tabelle 1 Auskunft:

Tabelle 1

Anteile der Reaktanden beim Verwenden von roter, rauchender Salpetersäure als Einlagerungs- und Oxidationsagens			
Flüssiganteile des Reaktionsgemisches			Verhältnis Naturgraphit zu Flüssiganteil (Gewichtsteile)
HNO ₃ (Gew.-Teile)	PPS (Gew.-Teile)	Konz. an PPS (%)	
40	0	0	100/40
39,6	0,4	1	100/40
38	2	5	100/40
30	10	25	100/40
PPS = thermische Polyphosphorsäure			

[0023] Die Reaktanden wurden wie unter Beispiel 1, Teilversuch 3 beschrieben, umgesetzt und es wurden wie dort beschrieben worden ist, aus der Graphiteinlagerungsverbindung Expandat und aus diesem eine Graphitfolie von 1 mm Dicke und mit einer Rohdichte von 1 g/cm³ hergestellt. Als Naturgraphit wurde Graphit Grade 2901 von der Fa. Superior Graphite Chicago/USA verwendet.

[0024] Tabelle 2 gibt die an dem Graphitexpandat und der daraus gewonnenen Folie ermittelten Kennwerte wieder:

Tabelle 2

Zusammensetzung der Flüssigphase (Gew.-Teile)	Natur-graphit/ Säuregemisch (Gew.-T.)	Expandatschüttgewicht (g/l)	Kenndaten d. Graphitfolie		
			Leckage (mg/(s·m))	Masseverlust (600°C) (%/h)	Zugfestigkeit (N/mm ²)
100 Teile HNO ₃	100/40	2,9	0,124	1,81	3,02
0,4 T PPS/39,6 T HNO ₃	100/40	2,4	0,082	0,6	3,24
2 T PPS/38 T HNO ₃	100/40	2,1	0,073	0,6	3,56
10 T PPS/30 T HNO ₃	100/40	1,9	0,038	1,45/0, 6	3,71
2 T PPS/38 T HNO ₃	100/25	4,0	0,105	0,37	2,42
2 T PPS/38 T HNO ₃	100/50	2,3	0,096	0,78	3,42
PPS = thermische Polyphosphorsäure T = Gewichtsteile					

[0025] Im folgenden werden die Bestimmungsmethoden für die Meßdaten erläutert, die im Zusammenhang mit den hier beschriebenen Ausführungsbeispielen aufgeführt worden sind. Die Methode für das Ermitteln des Expandatschüttgewichts ist im Vorstehenden unter dem dritten Teilversuch von Beispiel 1 bereits dargelegt worden. Die Messungen der Leckage wurden in Anlehnung an DIN 28090-1 (Vorversuch) mit Flachdichtungen der Abmessungen Innendurchmesser 50 mm, Außendurchmesser 90 mm durchgeführt. Die Dicke der Dichtung vor Beginn der Leckagemessung betrug 1 mm, der Innendruck der Prüfapparatur 40 bar. Als Prüfgas wurde Stickstoff verwendet.

[0026] Der Masseverlust als Maß für die Widerstandsfähigkeit gegen oxidativen Angriff wurde mittels eines Rohrofens bestimmt, dessen Innendurchmesser 7 cm betrug. Eine Graphitprobe von 50 mm Durchmesser wurde senkrecht mit ihrer Schmalseite in Richtung der Ofenlängsachse in der Mitte des Rohres, das auf eine Temperatur von 600 °C

aufgeheizt worden war, positioniert und dann für 2 Stunden einem Luftstrom von 100 l/Stunde ausgesetzt. Als Normwert für den Masseverlust wurde die Hälfte des durch Wägung bestimmten Gewichtsverlustes verwendet, den die dem Rohr entnommene Graphitprobe nach dem Abkühlen aufwies.

Die Druckfestigkeit der aus dem expandierten Graphit hergestellten Graphitprodukte wurde in Anlehnung an die DIN 28090 mit Dichtungsringen mit einem Innendurchmesser von 55 mm und mit einem Außendurchmesser von 75 mm bestimmt. Auch hier betrug die Dicke der Dichtung vor Beginn der Messung 1 mm.

Das Ermitteln der Zugfestigkeit geschah unter Verwendung von Zugproben aus Graphitfolien mit einer Breite von 10 mm und einer Einspannlänge von 50 mm in einer Einspindelzugprüfmaschine des Typs Zwicki Z 2.5 der Firma Zwick Ulm/Deutschland. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug dabei 1 mm/Minute.

[0027] Die Meßwerte der ersten vier Zeilen der Tabelle 2 zeigen, daß durch Zusetzen von thermischer Polyphosphorsäure zu Salpetersäure beim Einlagerungsprozeß erhebliche Verbesserungen bei der Dichtheit und der Widerstandsfähigkeit der Folien gegenüber Oxidation erreicht werden. Die Leckagewerte sinken mit steigenden Mengen zugesetzter Polyphosphorsäure ab. Der vergleichsweise große Wert für den Masseverlust von 1,45 %/h in Zeile 4 der Tabelle 2 ist wie zusätzliche Versuche gezeigt haben, darauf zurückzuführen, daß beim Expandieren des Graphitsalzes die flüchtigen Phosphorverbindungen, die beim Einlagerungsprozeß aufgenommen werden, nicht vollständig verdampft sind und entfernt wurden. Folgeversuche, bei denen bei höheren Temperaturen, d.h. bei Temperaturen bis zu 1000 °C expandiert worden ist oder bei denen die Vorprodukte für die Folien längere Zeit bei 800 °C ausgeheizt worden waren, ergaben Werte für den Masseverlust von 0,6 %/Stunde. Auch das Schüttgewicht nimmt gegenüber der Vergleichsprobe auf Werte im Bereich von 2 g/l ab, was ein Zeichen für ein besseres Expansionsvermögen der jeweiligen Graphiteinlagerungsverbindung und für ein lockereres und sich beim Verdichten zu Formkörpern besser verzahnendes Graphitexpandat ist. In dem Maße, wie das Expandatschüttgewicht sinkt, nimmt vorteilhafter Weise die Zugfestigkeit der Graphitfolien zu. Die in der Tabelle 2 nicht aufgeführten Druckfestigkeiten erfahren durch die Zugabe der Polyphosphorsäure in diesem Falle keine signifikante Änderung. Sie liegen für die Vergleichs- und die Versuchsproben im Bereich von 145 MPa.

Beim Einbeziehen der Meßwerte der Zeilen 5 und sechs der Tabelle 2 sieht man, daß auch beim Variieren der dem Graphit zugesetzten Menge an Einlagerungsagens die Werte für die Leckage und den Masseverlust verbessert sind. Die Zugfestigkeit ist bei der Variante mit einer Zugabemenge an Einlagerungsagens von 25 Gewichtsteilen abgesunken, was im Einklang mit dem vergleichsweise hohen Schüttgewicht steht. Die Druckfestigkeit, die nicht in der Tabelle aufgeführt ist, liegt hier mit 145 MPa im üblichen Bereich der Vergleichsprobe. Bei der Variante mit der erhöhten Zugabemenge an Einlagerungsagens wird wieder und auch im Einklang mit dem guten Wert für das Expandatschüttgewicht eine gegenüber der Vergleichsprobe verbesserte Zugfestigkeit gefunden. Die in der Tabelle nicht verzeichnete Druckfestigkeit liegt bei dieser Probe mit 137 MPa im unteren Bereich der Werte für die Vergleichsprobe. Aus dem Vorstehenden ist zu sehen, daß es der Fachmann beim Anwenden der Lehre der Erfindung in der Hand hat, aus Graphiteinlagerungsverbindungen, die unter Verwendung von Salpetersäure und thermischer Polyphosphorsäure hergestellt worden sind, Graphitkörper, insbesondere Graphitfolien und -platten mit erheblich verbesserten Eigenschaften herzustellen. Es ist ihm dabei möglich, bestimmte Eigenschaften, insbesondere die Werte für die Leckage, den Masseverlust und die Zugfestigkeit gezielt zu beeinflussen.

Beispiel 3:

[0028] In den Versuchen zu diesem Ausführungsbeispiel wird der Zusatz der thermischen Polyphosphorsäure zu Mischungen aus roter, rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure mit einer H₂SO₄-Konzentration von 95 bis 97 Gew.-%, bezogen auf die Säure bestimmt. Tabelle 3 gibt die Anteile der Reaktanden wieder, die beim Durchführen der Versuche verwendet wurden:

Tabelle 3

Flüssiganteile des Reaktionsgemisches				Verhältnis Naturgraphit zu Flüssiganteil (Gewichtsteile)
HNO ₃ (Gew.-Teile)	H ₂ SO ₄ (Gew.-Teile)	PPS (Gew.-Teile)	Konz. an PPS (%)	
20	20	0	0	100/40
19	19	2	5	100/40
15	15	10	25	100/40
PPS = thermische Polyphosphorsäure				

EP 1 120 378 A2

[0029] Die Reaktanden wurden wie unter Beispiel 1, Teilversuch 3 beschrieben, umgesetzt und es wurden wie dort beschrieben worden ist, aus den Graphiteinlagerungsverbindungen Expandate und aus diesem Graphitfolien von 1 mm Dicke und mit einer Rohdichte von 1 g/cm³ hergestellt. Als Naturgraphit wurde Graphit Grade 2901 von der Fa. Superior Graphite Chicago/USA verwendet.

Tabelle 4 gibt die an den Graphitexpandaten und den daraus gewonnenen Folien ermittelten Kennwerte wieder:

Tabelle 4

Zusammensetzung der Flüssigphase (Gew.-Teile)	Naturgraphit/ Säuregemisch (Gew.-T.)	Expandatschüttgewicht (g/l)	Kenndaten d. Graphitfolie		
			Leckage (mg/(s·m))	Masseverlust (600°C) (%/h)	Zugfestigkeit (N/mm ²)
20 T HNO ₃ /20 T H ₂ SO ₄	100/40	2,0	0,168	1,33	3,5
19 T HNO ₃ /19 T H ₂ SO ₄ / 2 T PPS	100/40	1,9	0,102	0,64	3,35
15 T HNO ₃ /15 T H ₂ SO ₄ / 10 T PPS	100/40	1,8	0,033	0,76	3,25
PPS = thermische Polyphosphorsäure T = Gewichtsteile					

[0030] Aus den Meßwerten der Tabelle 4 ist zu entnehmen, daß auch ein Zusetzen von thermischer Polyphosphorsäure zu einer Einlagerungsmischung, die aus einer Mischung aus Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure besteht, sehr vorteilhaft ist und zu einer erheblichen Verbesserung der Leckagewerte und des Massenverlustes der aus der entsprechenden Einlagerungsverbindung hergestellten Graphitfolien führt. Die Werte für die Zugfestigkeit liegen entsprechend den insgesamt guten Werten für das Expandatschüttgewicht auf hohem Niveau. Die Druckfestigkeiten, die in der Tabelle nicht angegeben sind, weisen hier eine größere Streuung auf. Der Mittelwert liegt im Bereich von 140 MPa und damit auf mittlerem Niveau. Das Expandatschüttgewicht ist hier auch ohne Zusatz von Polyphosphorsäure bereits sehr niedrig. Die durch den Zusatz der Polyphosphorsäure bewirkte Verbesserung zu noch niedrigeren Werten konnte deshalb nur gering ausfallen.

Beispiel 4:

[0031] In den Versuchen zu diesem Ausführungsbeispiel wird der Zusatz von thermischer Polyphosphorsäure zu Mischungen aus konzentrierter Schwefelsäure mit einer H₂SO₄-Konzentration von 95 bis 97 Gew.-%, bezogen auf die Säure und einer Lösung von Wasserstoffperoxid mit einem H₂O₂-Gehalt von 85 Gew.-% in der Lösung (Lieferant Merck AG, Deutschland) untersucht. Tabelle 5 gibt die Anteile der Reaktanden wieder, die beim Durchführen der Versuche verwendet wurden:

Tabelle 5

Flüssiganteile des Reaktionsgemisches				Verhältnis Naturgraphit zu Flüssiganteil (Gewichtsteile)
H ₂ SO ₄ (Gew.-Teile)	H ₂ O ₂ -Lösung (Gew.-Teile)	PPS (Gew.-Teile)	Konz. an PPS (%)	
36	4	0	0	100/40
27	3	10	25	100/40
PPS = thermische Polyphosphorsäure				

Die Reaktanden wurden wie unter Beispiel 1, Teilversuch 3 beschrieben, umgesetzt und es wurden wie dort beschrieben worden ist, aus den Graphiteinlagerungsverbindungen Expandate und aus diesen Graphitfolien von 1 mm Dicke und mit einer Rohdichte von 1 g/cm³ hergestellt. Als Naturgraphit wurde Graphit Grade 2901 von der Fa. Superior

EP 1 120 378 A2

Graphite, Chicago/USA verwendet.

Tabelle 6 gibt die an den Graphitexpandaten und den daraus gewonnenen Folien ermittelten Kennwerte wieder:

Tabelle 6

Zusammensetzung der Flüssigphase (Gew.-Teile)	Naturgraphit/ Säuregemisch (Gew.-T.)	Expandatschüttgewicht (g/l)	Kenndaten d. Graphitfolie		
			Leckage (mg/(s·m))	Masseverlust (600°C) (%/h)	Zugfestigkeit (N/mm ²)
36 T H ₂ SO ₄ /4 T H ₂ O ₂	100/40	3,4	0,186	1,64	2,1
27 T H ₂ SO ₄ /3 T H ₂ O ₂ / 10 T PPS	100/40	3,0	0,045	1,17	1,9
PPS = thermische Polyphosphorsäure T = Gewichtsteile					

[0032] Die der Tabelle 6 entnehmbaren Kenndaten zeigen ebenfalls, daß sich ein Zusatz von thermischer Polyphosphorsäure auch bei einer Einlagerungsmischung aus konzentrierter Schwefelsäure und einer Wasserstoffperoxidlösung vorteilhaft auswirkt. Hier sind ebenfalls sehr positive Effekte auf das Leckageverhalten und auf den Masseverlust als Maß für die Beständigkeit gegen oxidativen Angriff abzulesen. Obgleich die Schüttgewichte der Expandate vergleichsweise hoch liegen, verursacht der Zusatz von Polyphosphorsäure eine graduelle Verbesserung. Die Werte für die Zugfestigkeit sind im Einklang mit den großen Schüttgewichten niedrig. Entsprechend sind jedoch die Werte für die nicht aufgeführten Druckfestigkeiten, mit 160 MPa für die Vergleichsfolie und mit 170 MPa für die Versuchsfolie mit PPS-Zusatz vorteilhaft hoch.

Beispiel 5:

[0033] In den Versuchen zu diesem Ausführungsbeispiel wird die Verwendung von zwei thermischen Polyphosphorsäuren, nämlich einer Säure mit einem rechnerischen Gehalt an Phosphorpentoxid von 76 Gew.-% und einer Säure mit einem rechnerischen Gehalt an 84 Gew.-%, jeweils in Mischung mit roter, rauchender Salpetersäure als Einlagerungsmedium gegenübergestellt. Tabelle 7 gibt die Anteile der Reaktanden wieder, die beim Durchführen der Versuche verwendet wurden:

Tabelle 7

Konz. der PPS	Flüssiganteile des Reaktionsgemisches			Verhältnis Naturgraphit zu Flüssiganteil (Gewichtsteile)
	HNO ₃ (Gew.-Teile)	PPS (Gew.-Teile)	Konz. an PPS (%)	
Prozent P ₂ O ₅ rechnerisch				
	100	0	0	100/40
76	38	2	5	100/40
84	38	2	5	100/40
PPS = thermische Polyphosphorsäure				

[0034] Die Reaktanden wurden wie unter Beispiel 1, Teilversuch 3 beschrieben, umgesetzt und es wurden wie dort beschrieben worden ist, aus den Graphiteinlagerungsverbindungen Expandate und aus diesen Graphitfolien von 1 mm Dicke und mit einer Rohdichte von 1 g/cm³ hergestellt. Als Naturgraphit wurde Graphit Grade 2901 von der Fa. Superior Graphite, Chicago/USA verwendet.

[0035] Tabelle 8 gibt die an den Graphitexpandaten und den daraus gewonnenen Folien ermittelten Kennwerte wieder:

Tabelle 8

Zusammensetzung der Flüssigphase (Gew.-Teile)	Naturgraphit/ Säuregemisch (Gew.-T.)	Expandatschüttgewicht (g/l)	Kenndaten d. Graphitfolie		
			Leckage (mg/(s·m))	Masseverlust (600°C) (%/h)	Zugfestigkeit (N/mm ²)
100 T HNO ₃	100/40	2,9	0,124	1,81	3,02
38 T HNO ₃ /2 T PPS, 76 Gew.-%, rech., P ₂ O ₅	100/40	2,7	0,109	0,69	2,9
38 T HNO ₃ /2 T PPS, 84 Gew.-%, rech., P ₂ O ₅	100/40	2,1	0,073	0,60	3,56
PPS = thermische Polyphosphorsäure T = Gewichtsteile					

[0036] Aus den Meßwerten der Tabelle 8 geht hervor, daß auch unter Verwendung einer thermischen Polyphosphorsäure mit einem rechnerischen Gehalt von nur 76 Gewichtsprozent Phosphorpentoxid gegenüber der Verwendung von roter, rauchender Salpetersäure ohne Zusatz von thermischer Polyphosphorsäure Produkte mit zum Teil erheblich verbesserten Eigenschaften erhalten werden. Lediglich die Zugfestigkeit liegt im Einklang mit dem vergleichsweise großen Schüttgewicht im Bereich der Vergleichsprobe ohne Zusatz von Polyphosphorsäure. Durch das Verwenden von thermischer Polyphosphorsäure mit einem rechnerischen Gehalt von 84 Gewichtsprozent Phosphorpentoxid wird eine weitere bedeutende Verbesserung der Eigenschaften erreicht.

[0037] Aus der Zusammenschau der Ergebnisse der im Labormaßstab durchgeführten Ausführungsbeispiele 1 bis 5 ergibt sich, daß durch einen Zusatz von thermischer Polyphosphorsäure zu flüssigen, sauren Einlagerungsmitteln Graphiteinlagerungsverbindungen produziert werden können, aus denen expandierte Graphite und durch Weiterverarbeiten dieser Graphitexpandate Graphitformkörper und insbesondere Graphitfolien, Graphitplatten und -lamine mit erheblich verbessertem Leckageverhalten und stark erhöhter Widerstandsfähigkeit gegen oxidativen Angriff geschaffen werden können. Dabei hat es der Fachmann durch Ausnutzen der erfinderischen Lehre in der Hand, in welcher Weise er die Eigenschaftsverbesserung steuert. Er kann auch entweder Graphitprodukte mit verbesserter Zug- oder mit verbesserter Druckfestigkeit herstellen, die aber beide eine verbesserte Dichtheit und eine höhere Widerstandsfähigkeit gegen oxidativen Angriff aufweisen.

Beispiel 6 (technischer Maßstab):

[0038] Das erfinderische Verfahren wurde desweiteren auf einer Technikumsanlage im Rahmen von Großversuchen mit roter, rauchender Salpetersäure und thermischer Polyphosphorsäure mit einem rechnerischen Gehalt an Phosphorpentoxid von 84 Gew.-% weiter erprobt. Der Anteil an Einlagerungsflüssigkeit in der Reaktionsmischung betrug 33 Gewichtsprozent bezogen auf die verwendete Menge Graphits. Je Teilversuch wurden 100 kg Naturgraphit Grade 599 thermally purified, Lieferant Luoyang Guanqi Factory Group Co., Ltd., Luoyang City/China eingesetzt. Die Einlagerungsreaktionen wurden bei Raumtemperatur von ca. 22°C vorgenommen. Das Expandieren der nach einer mittleren Verweilzeit von 15 Minuten ausreagierten Mischung aus der Graphiteinlagerungsverbindung und anhaftender Einlagerungsflüssigkeit erfolgte mittels Durchblasens durch die Flamme eines Erdgasbrenners. Die Teilchen der Einlagerungsverbindung wurden dabei innerhalb von Bruchteilen von Sekunden auf eine Temperatur von ca. 1000°C erhitzt. Das dabei erhaltene Graphitexpandat wurde über einen Bandvorverdichter und mehrere Walzenstühle zu Graphitfolien von einer Dicke von 0,5 mm und einer Rohdichte von 0,7 g/cm³ verdichtet. Zwischen Bandvorverdichter und den ersten beiden Walzenstühlen waren zwei Heizstationen angeordnet, in denen das teilverdichtete Folienband nochmals auf 600°C erhitzt wurde, um Reste eingeschlossener verdampfbarer Substanzen zu entfernen. Die Mengen an zugesetztem Einlagerungsagens, dessen jeweilige Zusammensetzung und die Kenndaten der mit diesen Versuchen produzierten Folien sind Tabelle 9 zu entnehmen. Beim Ermitteln der Meßwerte für die Leckage wurden 4 Prüfdichtungen mit einer Ausgangsdicke von 0,5 mm übereinandergelegt. Außerdem ist die in Tabelle 9 angegebene Leckagerate in Abweichung zu den in den vorhergehenden Ausführungsbeispielen verzeichneten Leckageraten rechnerisch auf ein Flächengewicht des Prüfkörpers von 2000 g/m² bezogen worden.

Tabelle 9

Zusammensetzung der Flüssigphase (Gew. - Teile)		Naturgraphit/ Säuregemisch (Gew. Teile)	Expandatschüttgewicht (g/l)	Kenndaten d. Graphitfolie		
HNO ₃ (Gewichtsteile)	PPS (Gewichtsteile)			Leckage bezogen auf Flächengewicht 2000 g/m ² (mg/ (s·m))	Masseverlust (600°C) (%/h)	Zugfestigkeit (N/ mm ²)
33	0	100/33	2,5	0,25 - 0,30	20,5	2,5
32,7	0,3	100/33	2,0	0,18 - 0,22	1,1	2,8
31,3	1,7	100/33	1,9	0,08 - 0,10	0,3	2,8
29,7	3,3	100/33	1,8	0,05 - 0,06	0,7	3,0
26,4	6,6	100/33	1,8	0,04 - 0,05	0,7	3,0
PPS = thermische Polyphosphorsäure						

[0039] Aus den Werten der Tabelle 9 folgt, daß das erfinderische Verfahren auch im großen Maßstab mit Erfolg angewendet werden kann. Die Kenndaten, die die erfindungsgemäßen Verbesserungen wiedergeben, liegen hier noch günstiger als bei den im Labormaßstab durchgeführten Ausführungsbeispielen 1 bis 5. Insbesondere geht daraus hervor, daß nach dem Verfahren unter Hinzufügen von mindestens 10 Gewichtsteilen thermischer Polyphosphorsäure bezogen auf das flüssige, saure Einlagerungsmittel Graphitdichtungen hergestellt werden können, deren Dichtheit, ausgedrückt durch die Leckagerate für Stickstoff bei ausgezeichneter Oxidationsbeständigkeit höchstens 0,06 mg/(s·m) beträgt und damit über das hinausgeht, was im Stand der Technik bis jetzt möglich war. Diese Graphitfolien und Dichtungen weisen Festigkeitseigenschaften auf, die für ihr Verwenden für hochwertige Dichtungen völlig ausreichend sind.

[0040] Zusammengefaßt hat die Erfindung folgende Vorteile:

- Verbesserung der Dichtheit von Graphitprodukten wie Folien, Platten, Laminaten, Dichtungen;
- Verbesserung der Beständigkeit der vorgenannten Graphitprodukte gegen oxidativen Angriff;
- Möglichkeit zum Steuern der Zug- und der Druckfestigkeit der nach dem Verfahren hergestellten Graphitprodukte unter Beibehalten der bezüglich der Dichtheit und der Oxidationsbeständigkeit genannten Vorteile, wobei mindestens einer der genannten Festigkeitswerte größer ist, als bei nach dem Stand der Technik hergestellten Produkten;
- Bei dem Verfahren werden keine Kationen in die Graphitprodukte eingebracht, die als Oxidationsförderer wirken;
- Anwendbarkeit des Verfahrens auf die verschiedenen technisch anwendbaren flüssigen Einlagerungsmittel;
- Verbesserung des Reaktionsablaufes beim Verwenden von konzentrierter Salpetersäure als Einlagerungsmittel;
- Vermeiden der beim Arbeiten mit Phosphorpentoxid einhergehenden Schwierigkeiten und Nachteile.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer expandierbaren Graphiteinlagerungsverbindung aus kristallinen Graphitteilchen, die eine Schichtstruktur aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß die Graphitteilchen im Temperaturbereich von -10°C bis +80°C ohne zusätzliche Zugabe von Wasser mit einer Reaktionsmischung umgesetzt werden, die mindestens aus einer starken, konzentrierten Säure, einem Oxidationsmittel zum Oxidieren des Graphits und einer thermischen Polyphosphorsäure besteht.
2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die starke, konzentrierte Säure eine Säure aus der Gruppe Schwefelsäure, Salpetersäure und daß das Oxidationsmittel ein Mittel aus der Gruppe konzentrierte Salpetersäure, Wasserstoffperoxid, Peroxoschwefelsäure ist.
3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischung eine thermische Polyphosphorsäure mit einem rechnerischen Phosphorpentoxidgehalt von mindestens 76 Gew.-% enthält.
4. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischung eine thermische Polyphosphorsäure mit einem rechnerischen Phosphorpentoxidgehalt von mindestens 84 Gew.-% enthält.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsmischung nach Abschluß der chemischen Umsetzung oder daß der durch diese Umsetzung erhaltenen expandierbaren Graphiteinlagerungsverbindung kein Wasser zugesetzt wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mischungsverhältnis von der Summe aus Säure und Oxidationsmittel gleich 1 einerseits zu thermischer Polyphosphorsäure andererseits angewendet wird, das im Bereich von 1 zu 0,002 bis 1 zu 1,0 Gewichtsteilen liegt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß
ein Mischungsverhältnis der Summe aus Säure und Oxidationsmittel gleich 1 einerseits zu thermischer Polyphosphorsäure andererseits angewendet wird, das im Bereich von 1 zu 0,005 bis 1 zu 0,1 Gewichtsteilen liegt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß
ein Mischungsverhältnis der Summe aus Säure und Oxidationsmittel gleich 1 einerseits zu thermischer Polyphosphorsäure andererseits angewendet wird, das im Bereich von 1 zu 0,005 bis 1 zu 0,03 Gewichtsteilen liegt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Gemisch, das aus der/den Säure/n und der thermischen Polyphosphorsäure und dem Oxidationsmittel besteht, in einem Verhältnis, bezogen auf 100 Gewichtsteile Graphit verwendet wird, das im Bereich von 10 bis 200 Gewichtsteilen liegt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, daß
nach dem Beenden der Einlagerungsreaktion der Überschuß an Flüssigkeit von der Reaktionsmischung getrennt wird.
11. Verfahren nach Patentanspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, daß
der aus der expandierbaren Graphiteinlagerungsverbindung bestehende Rückstand durch schnelles Erhitzen auf mindestens 500 °C expandiert wird.
12. Verfahren nach Patentanspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, daß
der aus der expandierbaren Graphiteinlagerungsverbindung bestehende Rückstand durch schnelles Erhitzen auf mindestens 800 °C expandiert wird.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Gemisch, das aus der/den Säure/n und der thermischen Polyphosphorsäure und dem Oxidationsmittel besteht, in einem Verhältnis, bezogen auf 100 Gewichtsteile Graphit verwendet wird, das im Bereich von 20 bis 50 Gewichtsteilen liegt.
14. Verfahren nach Patentanspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Reaktionsmischung so, wie sie ist, nach dem Beenden der Einlagerungsreaktion durch schnelles Erhitzen auf mindestens 500 °C expandiert wird.
15. Verfahren nach Patentanspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Reaktionsmischung so, wie sie ist, nach dem Beenden der Einlagerungsreaktion durch schnelles Erhitzen auf mindestens 800 °C durchgeführt wird.
16. Verfahren nach Patentanspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Graphitteilchen mit einer Reaktionsmischung umgesetzt werden, die mindestens aus hochkonzentrierter Salpetersäure und thermischer Polyphosphorsäure besteht.
17. Verfahren nach Patentanspruch 16,
dadurch gekennzeichnet, daß
als Salpetersäure rote, rauchende Salpetersäure verwendet wird.
18. Verfahren nach Patentanspruch 16 oder 17,
dadurch gekennzeichnet, daß

EP 1 120 378 A2

die Reaktion mit einer thermischen Polyphosphorsäure mit einem rechnerischen Phosphorpentoxidgehalt von mindestens 76 Gew.-% durchgeführt wird.

- 5 19. Verfahren nach Patentanspruch 16 oder 17,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Reaktion mit einer thermischen Polyphosphorsäure mit einem rechnerischen Phosphorpentoxidgehalt von mindestens 84 Gew.-% durchgeführt wird.
- 10 20. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 16 bis 19,
dadurch gekennzeichnet, daß
ein Mischungsverhältnis von Salpetersäure zu thermischer Polyphosphorsäure angewendet wird, das im Bereich von 1 zu 0,002 bis 1 zu 1,0 Gewichtsteilen liegt.
- 15 21. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 16 bis 19,
dadurch gekennzeichnet, daß
ein Mischungsverhältnis von Salpetersäure zu thermischer Polyphosphorsäure angewendet wird, das im Bereich von 1 zu 0,005 bis 1 zu 0,25 Gewichtsteilen liegt.
- 20 22. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 16 bis 19,
dadurch gekennzeichnet, daß
ein Mischungsverhältnis von Salpetersäure zu thermischer Polyphosphorsäure angewendet wird, das im Bereich von 1 zu 0,005 bis 1 zu 0,1 Gewichtsteilen liegt.
- 25 23. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 16 bis 19,
dadurch gekennzeichnet, daß
ein Mischungsverhältnis von Salpetersäure zu thermischer Polyphosphorsäure angewendet wird, das im Bereich von 1 zu 0,005 bis 1 zu 0,03 Gewichtsteilen liegt.
- 30 24. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 16 bis 23,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Gemisch, das im wesentlichen aus der Salpetersäure und der thermischen Polyphosphorsäure besteht, in einem Verhältnis, bezogen auf 100 Gewichtsteile Graphit verwendet wird, das im Bereich von 10 bis 200 Gewichtsteilen liegt.
- 35 25. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 16 bis 24,
dadurch gekennzeichnet, daß
nach dem Beenden der Einlagerungsreaktion der Überschuß an Flüssigkeit von der Reaktionsmischung getrennt wird.
- 40 26. Verfahren nach Patentanspruch 25,
dadurch gekennzeichnet, daß
der aus der expandierbaren Graphiteinlagerungsverbindung bestehende Rückstand durch schnelles Erhitzen auf mindestens 500 °C expandiert wird.
- 45 27. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 16 bis 23,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Gemisch, das aus der Salpetersäure und der thermischen Polyphosphorsäure besteht, in einem Verhältnis, bezogen auf 100 Gewichtsteile Graphit verwendet wird, das im Bereich von 20 bis 50 Gewichtsteilen liegt.
- 50 28. Verfahren nach Patentanspruch 27,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Reaktionsmischung nach dem Beenden der Einlagerungsreaktion so, wie sie ist, durch schnelles Erhitzen auf mindestens 500 °C expandiert wird.
- 55 29. Verfahren nach Patentanspruch 27,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Reaktionsmischung nach dem Beenden der Einlagerungsreaktion so, wie sie ist, durch schnelles Erhitzen auf mindestens 800 °C expandiert wird.

30. Verfahren nach Patentanspruch 29,
dadurch gekennzeichnet, daß
nach dem Expandieren ein expandierter Graphit erhalten wird, der ein Schüttgewicht von gleich oder kleiner 3 g/
l hat.

5

31. Verwendung des nach einem Verfahren gemäß der Patentansprüche 11, 12, 14, 15 sowie 26, 28, 29 und 30
hergestellten expandierten Graphits zum Herstellen von Produkten aus der Gruppe Graphitfolien, Graphitlamine,
Graphitdichtungen, Graphitpackungen, Graphitpackungsringen, Graphitpackungsgarne.

10

32. Graphitfolie,
dadurch gekennzeichnet, daß
sie eine Gasdurchlässigkeit für Stickstoff gemäß DIN 28090 - 1 (Vorversuch), bezogen auf ein Graphitflächenge-
wicht von 2000 g/m² von höchstens 0,06 mg/(m·s) aufweist und durch Verdichten eines expandierten Graphits
hergestellt worden ist, der nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 26, 28, 29 und 30 erhalten worden
ist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Method for producing expandable graphite intercalation compounds using phosphoric acids, and graphite foil

Patent Number: US2001018040
Publication date: 2001-08-30
Inventor(s): MALIK HUBERT (DE); OTTINGER OSWIN (DE)
Applicant(s):
Requested Patent: EP1120378, A3
Application Number: US20010770716 20010125
Priority Number(s): DE20001003927 20000129
IPC Classification: C01B31/04
EC Classification: C01B31/00D, C01B31/04D, C04B35/536
Equivalents: CA2332756, CZ20010344, DE10003927, JP2001247302

Abstract

A method for producing expandable graphite intercalation compounds uses a thermal polyphosphoric acid which is added to an intercalation agent or to graphite. Preferably, the thermal polyphosphoric acid is used in a mixture with red, fuming nitric acid. Products produced from the graphite intercalation compounds through the expanded graphite stage, such as graphite foils, graphite laminates or graphite seals, have a comparatively high fluid tightness, are relatively resistant to oxidative attack, and can have comparatively high strengths. A further advantage is a good handling ability of the thermal polyphosphoric acids. A graphite foil is also provided

Data supplied from the esp@cenet database - I2

RECEIVED
FEDERAL BUREAU OF INVESTIGATION
U.S. DEPARTMENT OF JUSTICE
WASHINGTON, D.C. 20535
SEP 11 2001
COMMUNICATIONS SECTION
CONFIDENTIAL

DOCKET NO: SGL 02/13

SERIAL NO: _____

APPLICANT: B. Benitsch et al.

LERNER AND GREENBERG P.A.

P.O. BOX 2480

HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL. (954) 925-1100